

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-127380

⑮ Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和62年(1987) 6月 9日

C 09 K 3/10

N-2115-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑰ 発明の名称 ジョイントシート

⑱ 特 願 昭60-266840

⑲ 出 願 昭60(1985)11月27日

⑳ 発 明 者 三 村 圭 二 新城市豊島字外畑14-5

㉑ 発 明 者 小 檜 山 博 新城市稲木869-1

㉒ 出 願 人 日本バルカー工業株式 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
会社

㉓ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

ジョイントシート

2. 特許請求の範囲

(1) 有機繊維とセビオライトとからなる基材繊維、ゴム材およびゴム薬品を含んでなることを特徴とするジョイントシート。

(2) 有機繊維が芳香族ポリアミド繊維またはフイブリル化した芳香族ポリアミド繊維である特許請求の範囲第1項に記載のジョイントシート。

(3) セビオライトが繊維状であり、5~3000μの長さを有するものである特許請求の範囲第1項に記載のジョイントシート。

(4) 有機繊維がジョイントシート中に5~50重量%の量で用いられている特許請求の範囲第1項に記載のジョイントシート。

(5) セビオライトがジョイントシート中に5~75重量%の量で用いられている特許請求の範囲第1項に記載のジョイントシート。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、化学工業、自動車、船舶、各種機器装置などの広範囲な産業分野において利用されているガasketの基材として用いられるジョイントシートに関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

従来ジョイントシートとしては、石棉製ジョイントシートが広く用いられてきた。この石棉ジョイントシートは、石棉を基材繊維とし、これに結合剤としてのゴム、ゴム薬品および充填剤を混練してジョイントシート形成用組成物を調製し、この組成物を、熱ロールと冷却ロールとからなる一対のロール間に挿入して加熱圧延し、ジョイントシート形成用組成物を熱ロール側に積層させ、次いで熱ロールに積層されたシート状物を剥離することによって製造されてきた。

このような石棉ジョイントシートは、基材繊維としての石棉を60~80重量%の割合で含んでいるが、近年に至って石棉資源の枯渇およびそれ

に伴う入手難の問題が生ずるとともに、石綿の人体に対する悪影響も指摘され、石綿の使用は再検討され始めている。このため石綿に代わる繊維基材を用いてジョイントシートを製造しよう研究が盛んに行なわれている。たとえば石綿の代替繊維として、ガラス繊維、カーボン繊維、セラミック繊維などの無機繊維あるいは芳香族ポリアミド繊維、ポリエチレン繊維などの有機繊維を用いることによって、ジョイントシートを製造しようとする試みがなされている。

ところでガラス繊維、セラミック繊維などの無機繊維を単独あるいは組合せて基材繊維として用いようとする、基材繊維と結合剤としてのゴムとの混練時に、基材繊維が粉砕されて該繊維のアスペクト比が低下し、得られるジョイントシートの引張強度が低下するという問題点がある。

一方、芳香族ポリアミド繊維あるいはフィブリル化した芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維を基材繊維として用いようとする場合、特にフィブリル化した芳香族ポリアミド繊維を基材繊維とし

て用いようとする場合には、有機繊維を結合剤としてのゴムベース中に均一に分散させて混練することが難しく、このため得られるジョイントシートのシール特性が十分に満足のいくものではないという問題点があった。

また、ガラス繊維などの無機繊維と芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維とを組合せて基材繊維として用いても、これらの繊維を含んでなるジョイントシート形成用組成物を混練する際に、やはり無機繊維が粉砕されてアスペクト比が低下し、このため得られるジョイントシートのシール特性が低下するとともに引張強度にも劣るという問題点がある。また、無機繊維を用いず有機繊維のみを基材繊維として用い、この有機繊維とクレタなどの充填剤とを組合せて用いてジョイントシートを形成しようとする試みがあるが、この場合にも得られるジョイントシートの引張強度は小さいという問題点がある。しかも、上記のいずれの場合にも次のような問題点があることがわかった。すなわち、有機繊維、ガラスなどの無機繊維そし

てグレーなどの充填剤を含んでなるジョイントシート形成用組成物を熱ロールと冷却ロールとによって加熱圧延して熱ロールにシート状に付着させるに際して、該組成物が冷却ロールに付着することがあって加工性に劣り、製造工程上のトラブルの原因となることが見出された。また、前記組成物を熱ロールと冷却ロールとによって加熱圧延して熱ロールにシート状に付着させるに際して、ロール面圧あるいはロール温度が変動すると、熱ロールに均一な厚みに付着させることができなくなり、得られるジョイントシートの厚みにばらつきが生じやすくなることが見出された。

上記のようなジョイントシート形成用組成物が冷却ロールに付着するという問題点を解決するため、ジョイントシート形成用組成物中に、界面活性剤などの帯電防止剤を添加することが本発明者らによって検討されたが、ジョイントシート形成用組成物中に帯電防止剤を配合することはコスト面などにおいて必ずしも好ましいことではないという問題点がある。

本発明者らは、上記の従来技術に伴う問題点を一挙に解決するため鋭意研究したところ、ジョイントシート形成用組成物の基材繊維として、芳香族ポリアミド繊維に代表される有機繊維と繊維状セピオライトとを組合せて用いることによって、上記問題点が一挙に解決しうることを見出して本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、上述のように、石綿を用いないジョイントシートに伴う問題点を解決しようとするものであって、ジョイントシート形成用組成物を混練する際に、無機繊維が粉砕されてアスペクト比が低下することがないため得られるジョイントシートの引張強度が低下することがなく、しかもジョイントシート形成用組成物の加熱圧延時に該組成物が冷却ロールに付着することがないため加工性に優れるとともに加熱圧延条件が多少変動しても作業性の低下が生ずることがないようなジョイントシートを提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るジョイントシートは、芳香族ポリアミド繊維に代表される有機繊維とセピオライトとからなる基材繊維、ゴム材およびゴム薬品を含んでなることを特徴としている。場合によっては、上記各成分に加えて、たとえばポリオレフィン繊維などの有機繊維あるいはクレー、マイカなどの充填剤を含有してもよい。

本発明に係るジョイントシートは、基材繊維として芳香族ポリアミド繊維に代表される有機繊維とセピオライトとを組合せて用いているため、ジョイントシートの製造時にジョイントシート形成用組成物が冷却ロールに付着することがなく、また加熱圧延条件が多少変動しても作業性が低下することがなく、したがって著しく加工性に優れており、またセピオライトが折れたりしてアスペクト比が低下することがないため引張強度などの機械的強度に優れたジョイントシートが得られる。

発明の具体的な説明

本発明に係るジョイントシートは、芳香族ポリアミド繊維に代表される有機繊維とセピオライト

とからなる基材繊維、ゴム材およびゴム薬品からなっているが、以下に各成分について詳細に説明する。

有機繊維としては、芳香族ポリアミド繊維、フィブリル化した芳香族ポリアミド繊維、ポリアミド系繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリ尿素系繊維、ポリウレタン系繊維、ポリフルオロカーボン系繊維、フェノール繊維、セルロース系繊維などの従来ジョイントシート形成用基材繊維として公知の有機繊維が広く用いられる。このうち、芳香族ポリアミド繊維（商品名ケブラー、デュポン社製）ならびにフィブリル化した芳香族ポリアミド繊維（商品名ケブラーバルブ）が特に好ましい。

一方基材繊維として有機繊維とともに用いられるセピオライトとしては、5〜3000 μ 好ましくは20〜100 μ 程度の繊維長を有するものが用いられる。このセピオライトは、マグネシウム

の含水ケイ酸塩系の粘土鉱物であって、二酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化鉄などからなり、多少の付着水分を含んでいる。またこのセピオライトは、いわゆるレンガ積み構造を有しており、大きな吸着性を有しており、また独特のレオロジー特性ならびに固結性を有している。

このようなセピオライトは、従来その吸着性などを利用して、油の脱色精製などにモンモリロナイトと同様に用いられ、あるいは犬、猫などのペット用の敷砂、農薬の賦形剤などに用いられてきているが、ジョイントシートに芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維と組合せて用いられたことはなかった。

上記のような芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維は、ジョイントシート中に5〜50重量%の量で用いられることが好ましい。またセピオライトは、ジョイントシート中に5〜75重量%の量で用いられることが好ましい。さらに有機繊維とセピオライトとからなる基材繊維は、ジョイン

トシート中に10〜85重量%の量で用いられることが好ましい。

また場合によっては、上記基材繊維に加えて少量の無機繊維も用いることができる。このような無機繊維としては、ガラス繊維、セラミック繊維、岩棉、鉱滓綿、溶融石英繊維、化学処理高シリカ繊維、溶融珪酸アルミナ繊維、アルミナ連続繊維、安定化ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、チタン酸アルカリ繊維、ウイスキー、ボロン繊維、炭素繊維、金風繊維などの従来ジョイントシート形成用基材繊維として公知の無機繊維が広く用いられる。なお本発明に係る無機繊維として、石棉繊維を少量含有することもできる。

ゴム材は、上記の繊維類を結合する役割を果たしており、ニトリルゴム（NBR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴム（IR）、クロロプレンゴム（CR）、アタツエンゴム（BR）、ブチルゴム（IIR）、エチレンプロピレンゴム（EPM）、フッ素ゴム（FPM）、シリコンゴム（Si）、クロロスルホン化ポ

リエチレン(CSM)、エチレン酢ビゴム(EVA)、塩化ポリエチレン(CPE)、塩化ブチルゴム(CIR)、エポクロロヒドリンゴム(ECO)、ニトリルイソブレンゴム(NIR)、天然ゴム(NR)などの従来ジョイントシート形成用ゴムとして公知のゴムが広く用いられる。

またこれらのゴム材たとえばSBRにナフテン系のプロセス油が配合された油展ゴムもゴム材として用いることができる。さらにまた、このような油展ゴムと上記のようなゴム材とを組合せて用いることもできる。

このゴム材は、ジョイントシート中に10～40重量%の量で用いられることが好ましい。

ゴム薬品としては、(i)硫黄、硫化亜鉛、硫化マグネシウム、過酸化物、ジニトロソベンゼンなどの加硫剤、(ii)チアゾール系化合物、ポリアミン系化合物、スルフェンアミド系化合物、ジチオカルバメート系化合物、アルデヒドアミン系化合物、グアニジン系化合物、チオ尿素系化合物、キサンテント系化合物などの加硫促進剤が用いられ

る。

またゴム薬品に加えて必要に応じて充填材を用いることもでき、このような充填材としては、クレー、タルク、硫酸バリウム、重炭素ナトリウム、グラファイト、硫酸鉛、トリポリ石などが広く用いられる。これらのゴム薬品および充填材は、従来ジョイントシート形成用として公知のものである。

このゴム薬品は、ジョイントシート中に0.5～20重量%の量で用いられることが好ましい。また充填材は、0～80重量%の量で用いられることが好ましい。

次に本発明に係るジョイントシートの製造方法について説明する。

トルエン、ゴム揮などのゴム材用溶剤にゴム材を溶解させ、これにゴム薬品を混入する。得られた溶液または分散液に、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維とセピオライトとの混合物を配合して均一になるように混練し粘土状のジョイントシート形成用組成物を準備する。次いでこの組成物

を熱ロールと冷却ロールとからなる一対のロール間に挿入して加熱圧延する。この際、熱ロールは120～160℃の温度に、また冷却ロールは50℃以下の温度に保たれていることが好ましく、このような一対のロールを含む装置は、シーター装置として公知である。

上記のようにしてジョイントシート形成用組成物を一対のロール間に挿入すると、該組成物は加熱圧延されて熱ロール側にシート状に積層される。このシート状の組成物を熱ロールから剥離させると、ジョイントシートが得られる。

なおゴム材用溶剤は、ジョイントシート形成用組成物の混練工程および加熱圧延工程でほとんど完全に蒸散してしまう。

この際、基材繊維として芳香族ポリアミド繊維とセピオライトとを用いたジョイントシート形成用組成物は、成形時に、冷却ロールに付着することが少なく、しかも冷却ロールに付着しても、この冷却ロールに水をかけるなどすると簡単に取ることができ、したがって作業性にも優れ、その

上該組成物に無駄が生ずることもないという大きな効果が得られる。したがってジョイントシート形成用組成物中に帯電防止剤を添加することは必ずしも必要ではない。

なおこのような冷却ロールへのジョイントシート形成用組成物の付着防止は、該組成物中に有機帯電防止剤を0.1～10重量%の量で添加することによって高めることができる。有機帯電防止剤としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリドなどのカチオン性帯電防止剤、アルキル硫酸エステルなどのアニオン性帯電防止剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの非イオン性帯電防止剤、バタインなどの両性帯電防止剤、水溶性ポリマー帯電防止剤あるいはケイ素化合物系帯電防止剤などが用いられる。

またジョイントシート形成用組成物の一対のロールによる加熱圧延時に、加熱圧延条件が多少変動しても作業性が低下することがなく、均一な厚みおよび特性を有するジョイントシートが得られる。

このようにして得られる本発明に係るジョイントシートは、セピオライトに代えてガラス繊維を用いた場合と比較して、引張強度が著しく優れている。

また、セピオライトを基材繊維として用いると、このセピオライトは吸着性に優れているためか、ジョイントシート形成用組成物中に含まれるゴム材用溶剤が常温では蒸発しにくく、したがってジョイントシート形成用組成物が乾燥しにくくなり、この意味からも該組成物を加熱圧延する際に加工性が良好となる。

発明の効果

本発明に係るジョイントシートは、基材繊維として芳香族ポリアミド繊維に代表される有機繊維とセピオライトとを組合せて用いているため、ジョイントシートの製造時にジョイントシート形成用組成物が冷却ロールに付着することがなく、また加熱圧延条件が多少変動しても作業性が低下することがなく、したがって著しく加工性に優れており、またセピオライトが折れたりしてアスベ

クト比が低下することがないため引張強度などの機械的強度に優れたジョイントシートが得られる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

以下の組成を有するジョイントシート形成用組成物を調製した。

| | |
|-------------|-----------|
| セピオライト | … 8.0重量% |
| （繊維長50μ） | |
| フィブリル化した | … 10.8重量% |
| 芳香族ポリアミド繊維 | |
| N B R | … 15.9重量% |
| ゴム薬品（加硫系薬剤） | … 2.3重量% |
| 充填材 | … 63.0重量% |
| （重炭、クレー） | |
| ト ル エ ン | … 上記混合物 |
| | 1 kgに対して |
| | 0.71の割合 |

得られた組成物を130℃に保たれた熱ロールと30℃に保たれた冷却ロールとの間に挿入して

加熱圧延した。このようにすると、該組成物は熱ロール側にシート状に積層された。このシート状物を熱ロールからドクターブレードにより剥離して厚さ1.5mmのジョイントシートを得た。この際ジョイントシート形成用組成物の冷却ロールへの付着は認められなかった。したがってジョイントシート形成用組成物中に帯電防止剤を用いる必要はなかった。

得られたジョイントシートの横方向の引張強度（ kgf/cm^2 ）、 950 kgf/cm^2 の圧力を加えた際の圧縮率（%）、復元率（%）、密度（ g/cm^3 ）、柔軟性（厚さの倍率）、最大製板線圧（ kg/cm ）を測定し、その結果を表2に示す。

また得られたジョイントシートのシール特性を次のようにして測定してランク付をし、その結果を表2に含わせて示す。

まず得られたジョイントシートからガスケットを形成し、このガスケットをフランジ面間に挿入して300kg/cmで締付けた後に、内部に15kg/cmの窒素を圧入して1分間放置した。その後石

けん水をガスケット外側面に塗布し、2分間放置した後の膨らみ状態すなわち漏れの程度を観察し、下記の表1のようなランク付を行なってガスケットのシール特性を評価した。

表 1

| 繰返ランク ^{*1} | | 繰返ランク判定基準 ^{*2} | 繰返の格別品 繰返ランク1の場合の 繰返を1とする |
|---------------------|----------------|-------------------------|---------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | |
| | 0 ⁺ | 0.1%以下 | — |
| 1 | 1 ⁻ | 0.1%を超え0.5%未満 | — |
| | 1 | 0.5%程度 | — |
| | 1 ⁺ | 0.5%をやや上回る | 1 |
| 2 | 2 ⁻ | 10%未満 | 7程度 |
| | 2 | 10~15% | 11程度 |
| | 2 ⁺ | 15%をやや上回る | 16程度 |
| 3 | 3 ⁻ | 70%程度 | 368程度 |
| | 3 | 100%程度 | 807以上 |

*1: (-) および (+) は、それぞれ各ランクよりわずかに繰返が少なくあるいは多いかを示す。

*2: ガスケットの外周を露出した場合における、泡集計面積／
ガスケット外周展開面積を表わしている。

実施例 2

実施例1において、下記の組成を有するジョイントシート形成用組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてジョイントシートを形成した。

セピオライト …… 30.7重量%
(繊維長50μ)
フィブリル化した …… 10.4重量%
芳香族ポリアミド繊維
N B R …… 15.4重量%
ゴム薬品(加硫系薬剤) …… 2.1重量%
充填材 …… 41.4重量%
(重炭、クレー)
トルエン …… 上記混合物
1kgに対して
0.7ℓの割合

得られたジョイントシートの引張強度などを実施例1と同様にして測定し、その結果を表2に示す。

また得られたジョイントシートのシール特性を

実施例1と同様にして測定してランク付をし、その結果を表2に合せて示す。

実施例 3

実施例1において、下記の組成を有するジョイントシート形成用組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてジョイントシートを形成した。

セピオライト …… 15.6重量%
(繊維長50μ)
フィブリル化した …… 10.6重量%
芳香族ポリアミド繊維
N B R …… 15.6重量%
ゴム薬品 …… 2.2重量%
(加硫系薬品)
充填材 …… 56.0重量%
(重炭、クレー)
トルエン …… 上記混合物1kgに
対して0.7ℓの割合

得られたジョイントシートの引張強度などを実施例1と同様にして測定し、その結果を表2に示す。

す。

また得られたジョイントシートのシール特性を実施例1と同様にして測定してランク付をし、その結果を表2に合せて示す。

実施例 4

実施例1において、下記の組成を有するジョイントシート形成用組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてジョイントシートを形成した。

| | |
|------------|--------------------------|
| セビオライト | … 15.6重量% |
| (繊維径50μ) | |
| フィブリル化した | … 10.6重量% |
| 芳香族ポリアミド繊維 | |
| NBR | … 15.6重量% |
| ゴム薬品 | … 2.2重量% |
| (加硫系薬品) | |
| 充填材 | … 56.0重量% |
| (重炭、クレー) | |
| トルエン | …上記混合物1kgに 対して0.7gの割合 |

なおジョイントシート形成用組成物中に帯電防止剤を用いない場合には、該組成物は冷却ロールに付着してしまった。

得られたジョイントシートの引張強度などを実施例1と同様にして測定し、その結果を表2に示す。

また得られたジョイントシートのシール特性を実施例1と同様にして測定してランク付をし、その結果を表2に合せて示す。

得られたジョイントシートの引張強度などを実施例1と同様にして測定し、その結果を表2に示す。

また得られたジョイントシートのシール特性を実施例1と同様にして測定してランク付けをし、その結果を表2に合せて示す。

比較例 1

以下の組成を有するジョイントシート形成用組成物を調製し、実施例1と同様にしてジョイントシートを形成した。

| | |
|------------|-----------|
| ガラス繊維 | … 15.6重量% |
| フィブリル化した | … 10.6重量% |
| 芳香族ポリアミド繊維 | |
| NBR | … 15.6重量% |
| ゴム薬品 | … 2.2重量% |
| (加硫系薬品) | |
| 充填材 | … 54.8重量% |
| (重炭、クレー) | |
| 帯電防止剤 | … 1.2重量% |
| (コタミン) | |

表 2

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 |
|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 引張強度 kgf/cm^2 | 121 | 175 | 145 | 110 | 103 |
| 圧縮率 (%) | 13.1 | 10.8 | 9.5 | 12.1 | 8.8 |
| 復元率 (%) | 59.0 | 62.5 | 62.0 | 59.6 | 61.5 |
| 密度 (g/cm^3) | 1.58 | 1.52 | 1.59 | 1.61 | 1.72 |
| 柔軟性 | 4.6 | 5.4 | 5.5 | 4.7 | 6.4 |
| 最大製板 線圧 (kg/cm) | 43 | 52 | 52 | 48 | 31 |
| 漏洩ランク | 1 ⁻ | 1 ⁺ | 1 ⁻ | 1 ⁻ | 2 ⁺ |
| 帯電防止剤 の使用の 必要性 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |

PAT-NO: JP362127380A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62127380 A
TITLE: JOINT SHEET
PUBN-DATE: June 9, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------|---------|
| MIMURA, KEIJI | |
| KOBIYAMA, HIROSHI | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-----------------------|---------|
| NIPPON VALQUA IND LTD | N/A |

APPL-NO: JP60266840
APPL-DATE: November 27, 1985

INT-CL (IPC): C09K003/10

US-CL-CURRENT: 524/456

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a joint sheet which has excellent tensile strength, processability, and workability and is made without asbestos, by mixing organic fibers, sepiolite, a rubber material, and rubber chemicals.

CONSTITUTION: 5~50wt% organic fibers (A) [e.g.,

(fibrillated) aromatic polyamide fibers] is mixed with 5~75wt% fibrous sepiolite (B) of a length of 5~3,000 μm , preferably 20~100 μm , which is used as base fiber together with component A; 10~40wt% rubber material (C) (e.g., nitrile rubber); 0.5~20wt% rubber chemicals (D) which comprise a vulcanizing agent, such as S, ZnO or MgO, and a vulcanization accelerator, such as a thiazole compound, a polyamide compound or a sulfenamide compound; and if necessary, 0~80wt% inorganic fibers (e.g., glass fibers) and filler (e.g., clay), and 0.1~10wt% antistatic agent. This mixture is dissolved in a solvent for rubber material (e.g., toluene) and is put between a hot roll at 120~160°C and a cold roll at 50°C or lower to be heated and rolled.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio